

SVERIGE

(12) UTLÄGGNINGSSKRIFT

(B1) (21) 8502731-6

(19) SE

(51) Internationell klass 4 D21C 11/12



PATENTVERKET

(44) Ansökan utlagd och utläggningskriften publicerad

87-01-26

(41) Ansökan allmänt tillgänglig

86-12-04

(22) Patentansökan inkom

85-06-03

(24) Löpdag

85-06-03

(62) Stamansökans nummer

(86) Internationell ingivningsdag

(86) Ingivningsdag för ansökan om europeiskt patent

(30) Prioritetsuppgifter

(11) Publiceringsnummer

448 173

Ansökan inkommen som

☒ svensk patentansökan

☐ fullföljd internationell patentansökan med nummer

☐ omvandlad europeisk patentansökan med nummer

- (71) Sökande Croon Inventor AB, Riddargatan 70 114 57 Stockholm SE
Jean-Erik Kignell, Backvägen 10 194 40 Upplands Väsby SE
- (72) Uppfinnare J-E. Kignell, Upplands Väsby
- (74) Ombud Inger U
- (54) Benämning Förfarande för utvinning av kemikalier från cellulosaa-vlut genom pyrolys

(56) Anförda publikationer: SE 328 179(D21C 11/04), SE 363 651(D21C 11/00)

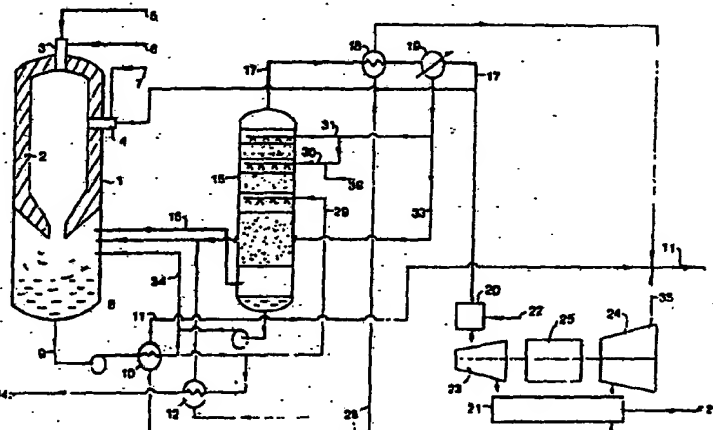
(57) Sammandrag:

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för utvinning av kemikalier och energi från cellulosaaavlutar, företrädesvis svartlut erhållen i en pappersmassasulfatprocess, och omfattar följande tre distinkta och separata steg:

I det första steget förgasas den koncentrerade avluten i en trycksatt förgasningsreaktor genom så kallad flash-pyrolys vid 700-1300°C, företrädesvis 800-1000°C, normalt 800-900°C, varvid en energirik gas produceras, och i vilken avlutens oorganiska kemikalier erhållas i form av smälta, suspenderade små droppar, huvudsakligen omfattande natriumkarbonat och natriumsulfid.

I ett andra steg kyles gasen från förgasningsreaktorn snabbt genom en direktkontakt med vatten, och med grönlut, vilken bildas då de smälta kemikalierna och vätesulfiden löses i kylvätskan. Den kylda gasen passerar därefter genom en gastvätt. I gastvättens nedre del tvättas gasen med cirkulerande grönlut, och i gastvättens övre del tvättas gasen med en natriumhydroxid-(eller karbonat)lösning och vatten för fullständigt avlägsnande av varje återstående svavelinnehållande komponent i gasen.

I det tredje steget användes den nu svavel- och partikelfria gasen, som ett bränsle för generering av ånga, och, eventuellt, i kombination med generering av elektrisk kraft.



5. Tekniskt område

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för utvinning av kokkemikalier och energi från cellulosaavfallslutar erhållna i massa- och pappersindustrin.

- 10 Ändamålet med föreliggande uppfinning är att utvinna kemikalier och energi från avfallslutar, företrädesvis avlutar erhållna inom massa- och pappersindustrin, och i synnerhet inom den massa och pappersindustri som tillverkar enligt sulfatmetoden, varvid ett mera speciellt ändamål är att eliminera de problem som är kända inom tekniken genom använd-
- 15 ningen av stora och tekniskt och driftsmässigt komplicerade förbränningsugnar vid utvinningen av kemikalier och energi, och genom nedsmutsning av luft med i första hand svavelinnehållande avgaser, dvs., att utvinna huvudsakligen alla kemikalier och all energi, som föreligger i avfallslutar på ett
- 20 effektivt och miljömässigt attraktivt sätt.

- Uttrycket avfallslutar, som användes här, avser företrädesvis svartlut, men innefattar också avfallslutar erhållna
- 25 från natriumbisulfid och natriumkarbonatprocesserna. I det följande användes uttrycken avfallslut och svartlut synonymt.

Uppfinningens bakgrund

- 30 Då man producerar pappersmassa enligt sulfatmetoden erhålles en avlut, som kallas svartlut, vilken lut också innehåller, förutom ett stort antal lösta organiska material, de kemikalier, som använts för att koka vedråvaran, dvs., natriumhydroxid och natriumsulfid, nu huvudsakligen i form av natriumkarbonat och natriumsulfat, svartluten koncentreras i all-
- 35 mänhet före förbränning för utvinning av energinnehållet hos det organiska materialet, och för utvinning av kokkemikalierna, som så kallad grönlut.

Olika förfaranden har föreslagits för utvinning av energin och kokkemikalierna, varvid Tomlinson-processen är en, vilken använder en väldig förbränningsugn med ånggenereringsvärmeåtervinning. En annan föreslagen process är den så kallade cyklonförbränningsprocessen, i vilken pyrolys och förbränning av det organiska materialet sker i en cyklonkammare. Denna senare process har, emellertid, inte hittills rönt någon kommersiell framgång, och har endast provats i modell.

10. Beskrivning av föreliggande uppfinning

- Det har nu medelst denna uppfinning visat sig möjligt att eliminera den tidigare teknikens kända nackdelar och att utvinna huvudsakligen alla kemikalierna och all energi förefintlig i svartluten, dvs. att minimera förlusterna genom en ny och elegant process, som karaktäriseras av följande:
- i) man inför svartluten i en trycksatt förgasningsreaktor, varvid den atomiseras och utsättes för en flash-pyrolys under bildning av huvudsakligen CO , CO_2 , H_2 , H_2S , Na_2CO_3 och Na_2S vid ett tryck av 30-150 bar,
 - ii) man introducerar syre eller syrenehållande gas på något avstånd från den punkt där svartluten införes i nämnda reaktor för att stödja de endoterma pyrolysreaktionerna genom förbränning av en del av den gas, som bildas vid pyrolysen av det organiska materialet i svartluten, eventuellt införes stödbränsle, såsom olja eller gas i reaktorn om så behövs, för att upprätthålla värmebalansen runt reaktorn,
 - iii) man upprätthåller i nämnda reaktor en temperatur av $700-1300^\circ\text{C}$, företrädesvis $800-1000^\circ\text{C}$, för att uppnå fullständig förgasning av det organiska innehållet i svartluten och för att bilda droppar av smälta, oorganiska kemikalier, huvudsakligen innehållande Na_2CO_3 och Na_2S .
 - iv) man bringar nämnda kemikaliesmälta ut ur reaktorn medelst det snabba gasflöde som erhålles under nämnda förgasning samt kyler gasen och dropparna i en vattenhaltig kylning;
 - v) man tvättar gasen med avseende på dess innehåll av lösta oorganiska kemikalier medelst en alkalisk lösning, såsom

natriumkarbonat/natriumsulfidlösning (grönlut), natriumhydroxid (eller karbonat) lösning, och vatten i lämplig ordningsföljd för att lösa nämnda oorganiska kemikalier, och för så fullständig absorption som möjligt av svavelinnehållande föreningar i pyrolysgasen;

vi) man avlägsnar återstående gas och använder den som ett exceptionellt rent bränsle för generering av ånga och/eller elektrisk kraft, företrädesvis i en så kallad kombinerad gasturbin/ångturbincykel.

10 °

Ytterligare karaktäristika framgår av hithörande patentkrav.

Nyckelkaraktäristikan i den här beskrivna uppfinningen är att utvinningen av kemikalier och energi från den koncentrerade svartluten genomföres i tre distinkta och separata steg.

15

I det första steget förgasas den koncentrerade svartluten i en trycksatt förgasningsreaktor genom så kallad flash-pyrolysis vid 700-1300°C, företrädesvis 800-1000°C, normalt 800-900°C, varvid en energirik gas produceras, och i vilken svartlutens oorganiska kemikalier erhållas i form av smälta, suspenderade små droppar, huvudsakligen omfattande natriumkarbonat och natriumsulfid.

20

25

I det andra steget kyles gasen från förgasningsreaktorn snabbt genom en direktkontakt med vatten, och med grönlut, vilken bildas då de smälta kemikalerna och vätesulfiden löses i kylvätskan. Den kylda gasen passerar därefter genom en gastvätt. I gastvättens nedre del tvättas gasen med cirkulerande grönlut, och i gastvättens övre del tvättas gasen med en natriumhydroxid-(eller karbonat)lösning och vatten för fullständigt avlägsnande av varje återstående svavelinnehållande komponent i gasen.

30

35

I det tredje steget användes den nu svavel-och partikelfria gasen, som ett bränsle för generering av ånga, och, eventuellt i kombination med generering av elektrisk kraft.

Genom att genomföra det ovan beskrivna förfarandets två första steg vid förhöjt tryck, exempelvis upp till en nivå av 100 bar, företrädesvis 30-50 bar, uppnås följande huvudfördelar, nämligen:

5

- Kompakt processutrustning med hög genomflödeskapacitet, vilket resulterar i låg investeringskostnad per enhet behandlad svartlut. Reaktorvolymen kan reduceras till mindre än 1/100 av vad som är tidigare känt från en konventionell

10

sodapanna.

- Utvinning av det fysiska värmeinnehållet hos gasen som processånga, då man kyler gasen från förgasningstemperaturen 800-900°C till mättnadstemperaturen vid valt tryck, vilken exempelvis vid 40 bar uppgår till 200°C. Vid denna temperatur kan ånga med ett tryck av 3-8 bars tryck genereras, då man kyler den cirkulerande grönluten och då man kyler gasen och kondenserar dess vatteninnehåll nedströms gastvättstornet.

20

- Användning av gasen för mycket effektiv produktion av ånga och elektricitet, exempelvis i så kallad kombinerad gasturbin/ångturbincykel, varvid ett elektricitetsutbyte av c:a 50 % kan uppnås.

25

- Om, trots den omsorgsfulla tvättningen av gasen, några svavelföreningar skulle slippa igenom gastvättornet, omvandlas dessa fullständigt till SO₂ i det efterföljande förbränningssteget, varvid man undviker illaluktande H₂S och merktanutsläpp.

30

Uppfinningen kommer nedan att beskrivas mera i detalj med hänvisning till bifogade ritning, vilken visar ett flödeschema av en utrustning för genomförande av uppfinningen.

35

1 anger en tegelinklädd förgasningsreaktor. Reaktorn 1 är försedd med ett inlopp 3 för svartlut. En brännare 4 är an-

ordnad för eventuell tillförsel av värme. Luten införes genom en ledning 5, och ett atomiseringsmedium (ånga) tillföres genom en ledning 6. Syre eller syreinhållande gas tillföres via en ledning 7 ansluten till reaktorn 1 via

5 brännaren 4. Reaktorkammaren öppnar sig nedåt i en kylvattenkammare 8 från vilken ett bottenutlopp 9 leder. Detta utlopp 9 passerar en ånggenerator 10, i vilken värmeväxling sker. Den genererade ångan användes som processånga, där så behövs och avlägsnas via en ledning 11. Utloppet 9 innehållande grönlut överför grönlut till massaprocessen 14 via en värmeväxlare 12 för uppvärmning av nytt, tillfört inkommande vatten, eller överför grönlut till en gastvätt 15, till dess undre del, och/eller överför grönlut i retur till kylkammaren 8. Ett utlopp 16 från kylkammaren 8 leder gasen, huvudsakligen CO , H_2 , H_2S , CO_2 , och H_2O till gastvätten 15. Renad

15 gas lämnar gastvätten 15 via dess övre del via en ledning 17, som leder via en ytterligare ånggenerator 18 till en kondensor 19 för eliminering av i gasen närvarande vatten, vilken gas matas till en förbränningskammare 20, och i vilken CO och H_2 förbrännes till CO_2 och H_2O medelst luft tillsatt via en ledning 22. De bildade avgaserna överföres till en gasturbin 23 där gasen utvidgas till något över atmosfärstryck, och gasen sedan kyles i en avgaspanna 21 för produktion av överhettad högtrycksånga ansluten till en mot-

25 kraftsturbin 24. Nämda turbiner 23 och 24 anslutes till en generator 25 för produktion av elektricitet. En skorsten 26 tar slutligen hand om återstående avgaser (CO_2 och H_2O). I ånggeneratoren 18 producerad ånga användes som processånga, och matarevatten tillföres därvid via en ledning 28 och föreligger normalt i form av ett ångkondensat. Grönlut tillföres via en ledning 29 till den nedre delen av gastvätten 15. Vatten med tillsats av Na_2CO_3 eller NaOH 36 tillföres till den undre, övre tredjedelen av gastvätten 15 via en ledning 30. Det använda vattnet är företrädesvis ett kondensat från

35 kondensorn 19. Högst upp i gastvätten 15 tillföres vatten, företrädesvis i form av ett kondensat från kondensorn 19, via en ledning 31. Förbränningsgas shuntas, om så krävs, bort från ledningen 17 för att förse brännaren 3. Kondensat

vatten från kondensorn 19 kan också tillföras till kylvätskekammaren 8 via en ledning 33. Grönlut erhållen i gastvatten 15 recirkuleras till kylvätskekammaren 8 via en ledning 34. Avtappningen 35 från ångturbinen anordnas att ge processånga 11.

Steg 1 - Förgasning.

Den koncentrerade svartluten injiceras genom ett fördelningsmunstycke 2 anordnat högst upp i den inklädda förgasningsreaktorn 1. Beroende på typ av fördelningsmunstycke 2, kan ånga, kväve, (eller annan inert gas) eller tryck användas för att uppnå den erforderliga dispersionen av svartlut. Fördelningsmunstyckets placering kan emellertid också varieras och det kan med fördel placeras på avstånd från reaktorns topp, exvis genom den vertikala mantelväggen, och kan också utgöras av flera fördelningsmunstycken.

Luft, syrgas, eller syrgasberikad luft kan användas som förgasningsmedium. Då de små dropparna av svartlut sprutas in i reaktorn undergår de en så kallad flash-pyrolys, vilket är en endoterm process. För att åstadkomma den erforderliga reaktionsvärmen och bibehålla temperaturen i reaktorn enligt ovan, vilket är nödvändigt för fullständig omvandling till gas av det organiska innehållet i svartluten, sättes syre eller luft till förgasningsreaktorn 1. Syret eller luften måste tillföras på sådant sätt att det väte och den kolmonoxid som bildas under pyrolysen av svartlutsdropparna reagerar med syret innan det senare har haft tid att komma i kontakt med de pyrolyserade smådropparna och oxidera deras innehåll av sulfid till sulfat eller tiosulfat. För att upprätthålla värmebalansen runt förgasningsreaktorn 1 kan det krävas viss tilläggsförbränning av exempelvis olja eller recirkulerad pyrolysgas. Sådant stödeldning krävs emellertid alltid under uppstart och avstängningsoperationer.

För att uppnå fullständig omvandling av den organiska substansen till gas huvudsakligen bestående av väte, kolmon-

7

oxid, koldioxid, vattenånga och svavelväte (och möjlig n också kväve) krävs en temperatur i området 800-1000°C vid förgasningsreaktorns utlopp. Vid denna temperatur är svavel och natrium i de smälta små dropparna huvudsakligen i form av natriumkarbonat och natriumsulfid. Dessa droppar kommer delvis att träffa reaktorväggarna och bildar en nedåt flytande film, vilken med hjälp av den höga gashastigheten överföres till kylkammaren 8, vilken är anordnad under förgasaren.

- 10 Den tegelinklädda reaktorn 1 kan förses med inbyggda kylslingor (ej visade) varvid väggtemperaturen kan kontrolleras på sådant sätt att ett skyddande lager av stelnad smälta bildas på tegelväggen. Om å andra sidan, det är möjligt att
15 finna ett inklädnadsmaterial, som motstår smältans korroderande och eroderande angrepp kan man välja en reaktorutformning utan kylslingor.

Steg 2 - Gaskylning och gastvätt/utvinning av kemikalier.

- 20 Vid förgasningsreaktorns utlopp 16 kyles gasen med sitt innehåll av smälta kemikalier snabbt genom direktkontakt med vatten och grönluten, vilken bildas då dropparna och svavelvätet löses i kylvattnet. Huvuddelen av kylningen sker som
25 ett resultat av förångning av del av eller hela kylvätskan. Kontakten mellan gasen och kylvätskan kan genomföras på olika sätt, exempelvis genom att låta gasen passera genom ett dopprör i ett vattenlås, genom att injicera kylvätskan i gasströmmen, eller genom en kombination av dessa metoder.
- 30 Temperaturen i kyl- och gastvättsteget styrs av det valda driftstrycket, och är relaterad till den mättade ångans temperatur vid detta tryck. Vid ett driftstryck av exempelvis 40 bar kan en jämviktstemperatur i storleksordningen 200°C
35 förväntas i kyl/gastvätssteget.

I gastvätten 15 nedströms kylkammaren 8 tvättas gasen i dess bottensektion med cirkulerande grönlut. I gastvättens övre

d i tvättas gasen först med en natriumkarbonat- eller en natriumhydroxidlösning och slutligen med vatten för fullständigt avlägsnande av varje återstående svavelinnehållande förening i gasen. En regenerativ process för adsorption/desorption av de gasformiga svavelföreningarna, såsom en amintvätt, kan utgöra ett alternativ för framställning av svavelfri gas.

Som ett resultat av det höga driftstrycket och motsvarande höga temperatur kan den i kyl- och gastvättskretsen absorberade värmen utvinnas i ånggeneratorer 10, 18, genom kondensation av det vatten som förångats i kylkammaren 8 (värmeväxlaren 18) och genom att taga ut fysisk värme från den cirkulerande grönluten (värmeväxlaren 10). Ångan kan genereras vid ett tryck av ungefär 5 bar, vilket gör den lämplig som processånga i massa- och pappersfabriken. För att bibehålla balansen i det totala systemet, tillföres make-up vatten (exempelvis kondensat från svartlutsindunstningen) för att kompensera det vatten, som uttages från systemet, som grönlut. För värmeåtervinningsändamål bör make-up vattnet förvärmas i värmeväxlaren 12 mot grönlutsavdraget.

För slutlig justering av det önskade vattenånginnehållet i gasen från gastvätten 15 kyles gasen nedströms ånggeneratorn 18 med kylvatten i en värmeväxlare. Kondensatet ledes tillbaka till kylkammaren 8 och gastvätten 15.

Steg 3 - Energiåtervinning

Fastän viss värmeåtervinning erhöles i föregående steg i ånggeneratorerna 10, 18, uppnås den huvudsakliga delen av energiåtervinningen i det tredje steget, där gasens kemiska energi utnyttjas. Den svavel- och huvudsakligen vattenfria gasen, som nu är tillgänglig vid c:a 35 bar och säg 100°C, utgör ett perfekt bränsle för generering av ånga och/eller elektricitet. På grund av gasens extrema renhet kan ång- och elektricitetsproduktionsenheterna 20, 23, 24 baseras på enkla och billiga utformningar och ge mycket höga energiutbyten.

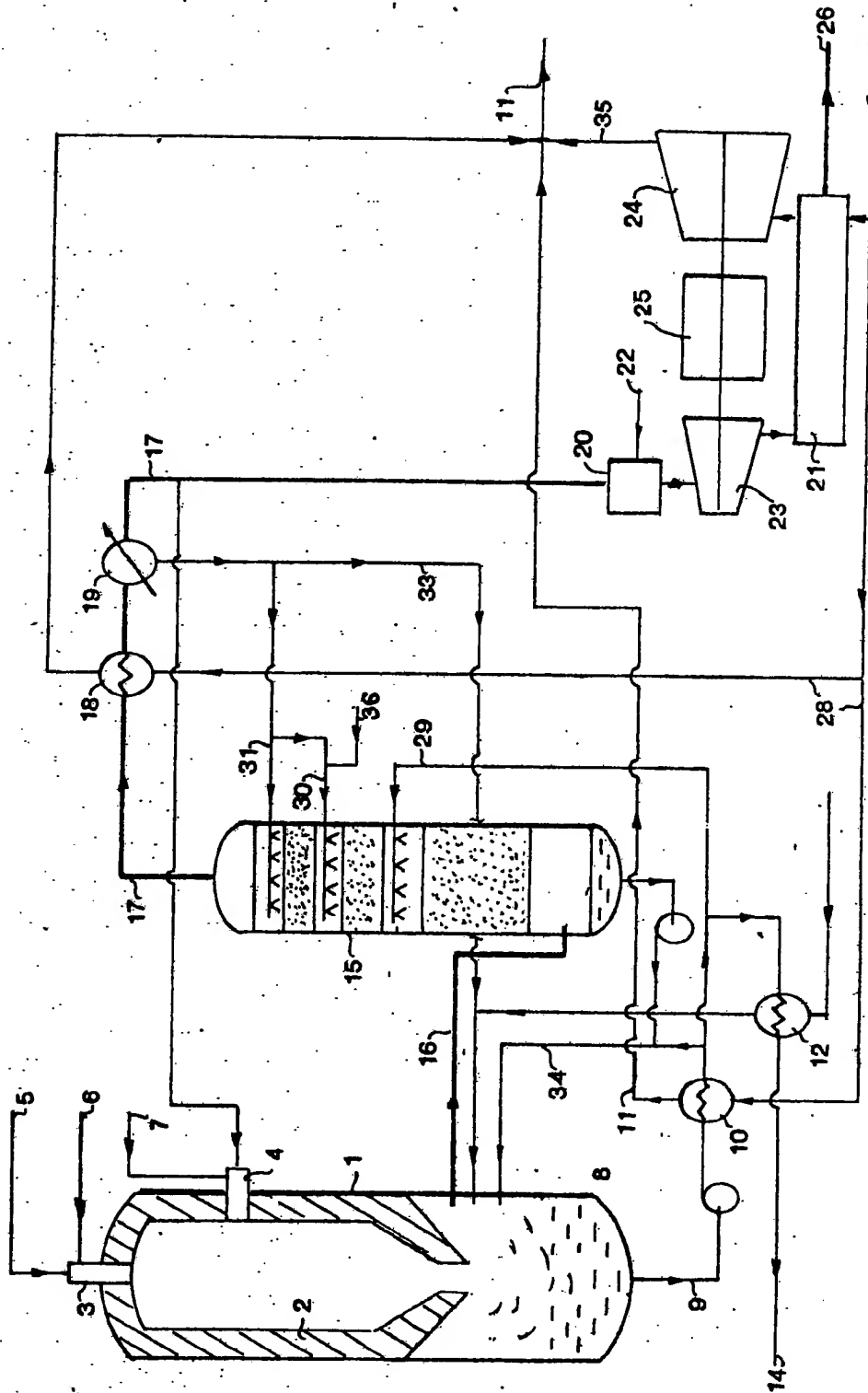
Det mest kostnadseffektiva sättet att utnyttja gasen är att generera elektricitet och mottrycksånga i en kombinerad gasturbin/ångturbincykel, som drivs enligt följande:

- 5 Gasen förbrännes med luft under tryck i en förbränningskammare 20 från vilken avgaserna passerar en gasturbin 23, som är ansluten till en elektricitetsgenerator 25. Avgaserna från turbinen 23, vilka avgår med hög temperatur, passerar sedan en avgaspanna 28, vilken genererar överhettad högtrycksånga. Ångan användes för att driva en mottrycksångturb
- 10 bin 24, som kan vara ansluten till samma axel, som ovannämnda gasturbin 23, varvid man därigenom ökar elproduktionen. Mottrycket i ångturbinen 24 väljes för att passa användningen av den uttagna ångan, som processånga. Genom ett sådant
- 15 arrangemang kan ett totalt energiutbyte av 92-93 % uppnås och upptill 50 % av energiuttaget kan därvid erhållas som elektricitet. Detta resulterar i ett signifikant högre totalutbyte av elektricitet från avfallslutsenergi än vad som för närvarande erhålles i konventionella processer.

PATENTKRAV

1. Förfarande för utvinning av kemikalier och energi från cellulosaaavfallslutar, företrädesvis svartlut erhållen i en pappersmassasulfatprocess, genom förgasning av nämnda lut i en reaktor och separering av kemikalier och gas för återvinning av kemikalievärde, respektive energivärde genom värmewäxling/förbränning av erhållen gas, kännetecknat av att
 - i) man inför avfallsluten i en trycksatt förgasningsreaktor under atomisering och utsätter den för en flash-pyrolys under huvudsaklig bildning av CO , CO_2 , H_2 , H_2S , Na_2CO_3 och Na_2S vid ett tryck av 30-150 bar;
 - ii) man inför syre eller syreinnehållande gas på något avstånd från införselpunkten för avfallsluten i reaktorn för att stödja den endoterma pyrolysreaktionen genom förbränning av del av gasen, som bildats vid pyrolysen av det organiska materialet, som föreligger i nämnda lut;
 - iii) man upprätthåller i nämnda reaktor en temperatur av minst 700°C för uppnående av fullständig förgasning av det organiska innehållet i avfallsluten, och för att bilda droppar av smälta, oorganiska kemikalier, huvudsakligen omfattande Na_2CO_3 och Na_2S ,
 - iv) man förflyttar nämnda smälta av kemikalier ut ur reaktorn medelst det snabba gasflöde som erhållits under nämnda förgasning, och kyler gasen och dropparna genom direktkontakt med en vattenhaltig kylvätska;
 - v) man tvättar gasen med avseende på dess innehåll av kemikalier medelst en alkalisk lösning för upplösning av nämnda kemikalier, och för avlägsnande av svavelinnehållande föreningar från pyrolysgasen, och
 - vi) man avlägsnar återstående gas och använder den som bränsle för generering av ånga och/eller elektrisk kraft.
2. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att temperaturen i reaktorn är upp till 1300°C .
3. Förfarande enligt krav 1 och 2, kännetecknat av att temperaturen i reaktorn är $800-1000^\circ\text{C}$, företrädesvis $800-900^\circ\text{C}$.

4. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att trycket i reaktorn är 30-50 bar.
- 5 5. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att temperaturen i gastvätt och energiutvinningen i systemet är 100-200°C.
- 10 6. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att den alkaliska tvättlösningen omfattar natriumkarbonat, natriumhydroxid, och/eller en blandning av natriumkarbonat och natriumsulfid.
- 15 7. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att nämnda gas slutligen tvättas med vatten.
8. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att ånga och elektricitet genereras i en så kallad gasturbin/ångturbin-cykel.
- 20 9. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av att stödbränsle, såsom olja eller gas införes i nämnda reaktor, om så behövs, för att bibehålla värmebalansen runt nämnda reaktor.
- 25 10. Förfarande enligt krav 9, kännetecknat av att nämnda bränsle utgöres av recirkulerad pyrolysgas från processen.



FIG

